BESTIMMUNG
VON
METALLSPUREN
IN NAHRUNGS- UND GENUSSMITTELN
DURCH ELECTROLYSE.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 2. NOVEMBER 1901
VON

CHRISTOPH MEBOLD
GEPR. NAHRUNGSMITTELCHEMIKER
AUS LAUF.

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.
C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1901.

Dem

Andenken meines Vaters.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *L. Medicus* im technologischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. L. Medicus

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

So viele Arbeiten zum Nachweis von Metallen in Nahrungsmitteln, Gebrauchsgegenständen, oder überhaupt in der forensen Chemie, hauptsächlich in den letzten Jahren schon erschienen sind, behandelt doch keine erschöpfend eine für alle vorkommende Fälle brauchbare Methode. Die einzelnen Vorschriften beschäftigen sich entweder bloss mit der Zerstörung der organischen Substanz im allgemeinen oder sind für die Bestimmung jedes einzelnen Metalls wieder besonders verfasst. Ich versuchte nun von den vielen Methoden zur Zerstörung der organischen Substanz sowohl die beste, als auch die einfachste ausfindig zu machen und für die verschiedensten Substanzen durchzuprüfen, ferner aus dem Rückstand die Metalle quantitativ zu isolieren.

Die älteste und fast ausschliesslich noch angewandte Methode von *Fresenius-Babo*[1]) mit chlorsaurem Kali und Salzsäure ist ja für alle Fälle ziemlich gut brauchbar zum Zerstören der organischen

[1]) Ann. d. Chemie und Pharm. 49, 308.

Substanz, leidet aber an dem Mangel, dass kleine Spuren von Metallen, zumal bei Gegenwart von fettreichen Objekten, absolut nicht quantitativ abzuscheiden sind, abgesehen davon, dass mit derselben ein ziemlich unsauberes Arbeiten verbunden ist. Dieselben Ungenauigkeiten zeigen sich in mehr oder minder grossem Masse auch bei allen anderen Methoden, die vielfach nur Abänderungen sind von dieser bekanntesten und gebräuchlichsten. *Wöhler*[1]) leitet Chlor in die zerkleinerte, breiige Masse ein, *Schneider*[2]) verwendet Salpetersäure zur Zerstörung; ausserdem kommen noch die vielen Vorschriften, welche für die einzelnen Untersuchungsobjekte bei Gegenwart von irgend einem bestimmten Metall ausgearbeitet sind.

Zur Vermeidung der mannigfachen, bei der Zerstörung organischer Substanzen durch Salzsäure und chlorsaures Kali auftretenden Uebelstände schlägt *v. d. Mark*[3]) bei toxikologischen Untersuchungen folgenden Weg vor: Die mit starkem Spiritus behandelten, dann ausgepressten und vom Spiritus möglichst befreiten organischen Substanzen gibt er in einem *Erlenmeyer*'schen Kolben von 1 Liter Inhalt, übergiesst sie mit 200 ccm 25 %iger reiner Salzsäure und fügt 5 g reinen Mangansulfats zu. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein Scheidetrichter geht, durch die andere

---

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. 192, 305.
[2]) Jahrb. d. Chem. 1851, 630.
[3]) Pharm. Wchbl. 1898. No. 44.

ein rechtwinkeliges Glasrohr, welches mit einem Gummischlauch verbunden wird, der in ein Becherglas mit Wasser ausmündet. Der Scheidetrichter wird zum Teil mit 50%iger Salpetersäure gefüllt. Der Apparat wird auf das Wasserbad gestellt und wenn die Temperatur auf 60—70° gestiegen ist, die Salpetersäure in kleinen Portionen, nachdem die jedesmalige Reaktion beendet ist, zufliessen lassen. Auf 350 g der frischen organischen Substanz verbrauchte *v. d. Mark* 30 g Salpetersäure. Nach Verlauf von 17 Minuten verwandelte sich der Inhalt des Kolbens in eine klare Flüssigkeit, auf der eine helle Schicht Fett mit etwas Muskelsubstanz lag. Nach dem Erkalten konnte die Flüssigkeit klar abkoliert werden. Sie wurde zum Verjagen von noch etwa vorhandenem Chlor auf dem Wasserbade erwärmt und es konnte dann Schwefelwasserstoff eingeleitet werden. Beinahe ganz dieselbe Vorschrift gibt *Villiers*[1]) an, nur dass er das vorherige Extrahieren mit Alkohol weglässt.

Auf Grund der zahlreichen, im Verlaufe meiner Arbeit ausgeführten Analysen machte ich die Erfahrung, dass die Kjeldahl'sche Methode, wie sie schon von *A. Halenke*[2]) empfohlen, für alle Fälle die einfachste und brauchbarste ist, zumal wenn es sich um Metallspuren bei Gegenwart von verhältnismässig grossen Mengen organischer Substanz handelt. Nach dieser Methode wurden von mir die

---

[1]) Rep. d. Pharm. 1897, 349.

[2]) Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahr. und Genussm., sowie Gebrgg. 1899, 128.

verschiedensten Substanzen zerstört und zwar, wie *Halenke* in seiner Arbeit auch schon erwähnt, ohne Quecksilberoxyd, überhaupt ohne jeglichen Sauerstoffüberträger, lediglich mit konzentrierter Schwefelsäure. *A. Halenke* hat folgendes Verfahren für die neuen „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das deutsche Reich" in Vorschlag gebracht.

25 g Mehl oder irgend einer anderen Substanz werden in einem geräumigen, zur Erhitzung auf freiem Feuer geeigneten Rundkolben mit einer Messerspitze voll reinem, gelbem Quecksilberoxyd und mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach tüchtigem Umschütteln ist die Masse in etwa 10 Minuten ohne Anwendung von Feuer verkohlt. Nun erhitzt man den Kolben unter allmähligem Zufügen von jedesmal 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei ganz kleiner Flamme. Diese Behandlung wird in 3 Absätzen in ungefähren Zwischenräumen von 10 Minuten wiederholt, sodass man nunmehr im Ganzen circa 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure verbraucht hat. Nach etwa halbstündigem Erhitzen kann man die noch fehlenden circa 65 ccm Schwefelsäure zufügen und, ohne ein Ueberschäumen der Masse befürchten zu müssen, stärker erhitzen. Die vollkommene Aufschliessung bis zur Erzielung einer wasserhellen Flüssigkeit ist in etwa 5 Stunden beendigt. Der gesammte Rückstand soll nicht mehr als höchstens 20 ccm betragen; ist die genügende Aufschliessung früher erfolgt, so verdampft man die überschüssige Säure in einer

Platinschale bis zu diesem Volumen, wobei der in dem Aufschliesskolben befindliche Rest bis zur weiteren Verwendung bei Seite gestellt wird. Das Ganze wird nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 250 ccm gelöst. In der Lösung wird nun mittels lebhaften Schwefelwasserstoffstromes das Quecksilber ausgefällt. Nach Erhitzung des Filtrates bis zur vollständigen Verjagung des Schwefelwasserstoffs fügt man zur Oxydation des etwaigen Ferrosulfats etwas Salpetersäure hinzu und verfährt dann in ganz gleicher Weise, wie beim Nachweise, bezw. bei der Bestimmung des Zinks in Apfelschnitten bereits angegeben wurde. Nachdem nämlich zunächst das Eisen mit überschüssigem Ammoniak gefällt, wird im Filtrat hievon, das mit Essigsäure schwach sauer gemacht, das Zink als Schwefelzink gefällt und zuletzt als Zinkoxyd zur Wägung gebracht.

A. Halenke gibt weiter an, dass für grössere oder kleinere Mengen als 25 g Substanz im allgemeinen für je 1 g ca 5 g konzentrierter Schwefelsäure zu verwenden sind. Zunächst wurde diese Methode von *Halenke* für die Bestimmung von Zink in Apfelschnitten in Anwendung gebracht. In seinem Berichte erwähnt er noch, dass er durch die günstigen Resultate hiebei ermuntert, die Anwendung der Kjeldahl'schen Methode auch auf den Nachweis und die Bestimmung von anderen Metallen als Zink Nahrungs- und Genussmitteln ausdehnte und seine Erfolge sehr zufriedenstellende waren.

Anschliessend an diese Mitteilungen von *A. Halenke* berichten *O. Gras* und *W. Giutl*[1]) über

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm., sowie Gebrgg. 1900; 94.

ein von ihnen schon längere Zeit benütztes Zerstörungsverfahren für die verschiedensten organischen Stoffe. Die Verfasser verwenden für etwa 10 g der betreffenden Substanz, wenn nötig nach vorherigem Trocknen, 60—80 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure, die mit 10% Kaliumsulfat versetzt ist. Je nach Umständen ist die Zerstörung nach 6—8 Stunden beendet. Vollständige Entfärbung wird durch Zusatz kleiner Mengen von Kaliumnitrat erreicht.

Bei der Durchprüfung der einzelnen Vorschriften gelangte ich zu dem Resultate, dass das Arbeiten bei Gegenwart von Salpetersäure das unangenehmste ist, auch unpraktisch der Zusatz von Mangan oder Kaliumsulfat, da man später immer ziemlich viel Rückstand oder sehr konzentrierte Lösungen zum Weiterverarbeiten bekommt. Ebenso ist der Zusatz von Phosphorsäureanhydrid unbrauchbar. In den Fällen, wo ich streng nach den A. Halenke'schen Angaben verfuhr, ging die Zerstörung der organischen Substanz am ruhigsten und schnellsten vor sich. Verschiedene Versuche ergaben sogar, dass man mit der 3 bis 4 fachen Menge Schwefelsäure für je 1 g organische Substanz ganz gut auskommen kann, jedoch nicht bei allen Stoffen. Bei sehr fettreichen Körpern ist sogar die 6 bis 7 fache Menge Säure zu verwenden. Durch Zusatz der doppelten Menge getrockneten und dann zerstossenen Brotes gelang es mir sogar reines Fett zu zerstören und es hinterblieb, wie schon früher erwähnt, stets eine wasserhelle Flüssigkeit. Selbstverständlich ist in solchen Fällen das verwendete Brot auch auf Metalle

zu prüfen. *Laband*[1]) versuchte die Fette zu verseifen und dann direkt zu elektrolysieren, was aber nicht gelang. Sei es nun, dass man Quecksilberoxyd als Sauerstoffüberträger nimmt, oder in Fällen, wo man auf Quecksilber selbst in dem betreffenden Untersuchungsobject zu prüfen hat, einen anderen Sauerstoffüberträger, zur rascheren Zerstörung der organischen Substanz, so muss man stets das Quecksilber, oder das Mangan etc. aus der erhaltenen Flüssigkeit zuerst entfernen, um das eventuell vorhandene Metall zu bestimmen. Ausserdem bekommt man bei anderen Zerstörungsmethoden entweder eine breiige Masse oder sehr konzentrierte Flüssigkeiten. In allen diesen Fällen können beim Weiterverarbeiten sehr leicht Gewichtsdifferenzen entstehen; ferner erschwert auch die Anwesenheit der zu rascherer Zerstörung der Objecte beigefügten Stoffe das quantitative Arbeiten. Ich versuchte nun, wie *A. Halenke* in seinem Berichte auch schon erwähnt, ohne jeglichen Sauerstoffüberträger die betreffenden Substanzen zu zerstören und bekam sehr gute Resultate. Je nach den Mengen der zu zerstörenden Körper und der Art derselben, sowie den hiezu verwendeten Mengen konzentrierter Schwefelsäure (auf 1 g Substanz die 4—8 fache Menge Säure) dauerte die Zerstörung d. h. bis das Ganze in eine wasserhelle Flüssigkeit übergegangen war, 8 bis 24 Stunden. Für 100 g Substanz (Fleisch) wurden zur Zerstörung mit der 4 fachen Menge Säure, deren Zusatz nach den A. Halenke'schen An-

[1]) Inaug.-Dissert., München 1899 (im Druck erschienen 1901).

gaben in einzelnen Portionen erfolgte, 24 Stunden gebraucht. Das Gemenge wurde in einem Literkolben von Hartglas über einem Drahtnetz mit einem kräftigen Bunsenbrenner zuerst bei kleiner Flamme und, nachdem der Inhalt flüssig geworden, was nach circa 2—3 Stunden eintritt, bei voller Flamme bis zum lebhaften Kochen der Schwefelsäure erhitzt und darin bis zur Erzielung einer wasserhellen Flüssigkeit erhalten. Zur Vermeidung des häufig auftretenden und leicht zu Verlusten der betreffenden Metallmengen führenden Stossens der Flüssigkeit während des Kochens gibt man vorteilhaft eine kleine Platinspirale hinein.

Obgleich die Zerstörung der organischen Substanz ohne jeglichen Sauerstoffüberträger mehr Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich doch im Laufe meiner zahlreichen Analysen die Erfahrung gesammelt, dass bei Gegenwart von Metallspuren das Arbeiten auf diese Weise glatter von Statten geht und genauere, sowie sicherere Resultate liefert. Wenn es sich um grössere Mengen des betreffenden Metalles handelt, bekommt man mit der Kjeldahl'schen Methode, wie sie von *A. Halenke* empfohlen, sehr gute Resultate. Flüssige oder auch stark feuchte Stoffe sind zur Vermeidung von Ueberschäumen, ferner zur Beschleunigung der Zerstörung, vorher einzudampfen, respektive zu trocknen. Je trockner die betreffende Substanz ist, desto glatter und rascher geht die Zerstörung von statten. Grössere Stücke sind zu zerkleinern.

Nach dem gegebenen Ueberblick der verschiedenen Methoden zur Zerstörung der organischen

Substanz tritt zunächst die Frage an den Chemiker heran, auf welche Art das betreffende, eventuell vorhandene Metall am besten quantitativ zu bestimmen sei. Die vielen Ausführungen und Vorschriften erstrecken sich auf die am häufigsten vorkommenden Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink, Zinn, Quecksilber etc. und wechseln gewöhnlich je nach der Art des Metalles oder des Untersuchungsobjektes. Für Zink z. B. erstrecken sich die meisten Vorschriften auf Isolierung dieses Metalles aus Apfelschnitten, für die meisten anderen Metalle auf Abscheidung derselben aus Conserven etc. und schliessen sich dieselben den allgemein gebräuchlichen gewichtsanalytischen Methoden an. Von welch hohem Werte, und wie notwendig gute Resultate gebende Methoden zur quantitativen Bestimmung von Metallspuren bei Gegenwart von grösseren Mengen organischer Substanz sind, möge folgende, von *F. Adam*[1]) zusammengestellte Tabelle über den Metallgehalt von Conserven beweisen.

Auf 1 Kilo saftiger Conserven x mg Metalle:

	Zinn	Kupfer	Blei
Grüne Erbsen	53	Spuren	—
Jardinières	119	„	—
Grüne Erbsen	31	„	—
Grüne Erbsen	71	„	—
Geschnittene Fisolen	110	—	—
Tomaten	68	66	56
Grüne Erbsen	Spuren	—	Spuren

[1]) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. u. Waarenkunde 1893. 277.

	Zinn	Kupfer	Blei
Fisolen	176	—	28
Grüne Erbsen	Spuren	—	Spuren
Fisolen	117	106	—
Grüne Erbsen	36	—	—
Artischoken	65	—	12
Ausgelöste Fisolen	150	Spuren	—
Schnittbohnen	190	„	—
Grüne Erbsen	78	—	—
Grüne Erbsen	58	35	—
Zugehörige Flüssigkeit	58	Spuren	—
Spargel-Fisolen	163	„	—

In Essig eingelegte Feigen und Pflaumen[1]) zeigten geringeren, in Essig eingelegte Mandeln einen höheren Kupfergehalt, bei letzteren war ausserdem Salicylsäure nachzuweisen. Von 106 untersuchten, in Essig conservierten Gemüsen, wie Bohnen, Spargel, Gurken, Mixed-Pickles, Champignons und gemischte Gemüse waren 33 kupferhaltig; der Kupfergehalt schwankte zwischen 5 – 15 mg metallischen Kupfers in 100 g der feuchten Conserven. Drei Spargelproben und eine Probe grüner Erbsen waren Zinn-haltig, desgleichen ältere Fleischconserven, in 40 g Erbsen waren 3,4 mg, in 50 ccm Spargelbrühe 6 mg Zinn.

Die erste zusammenfassende Arbeit über die electrolytische Bestimmung von Metallen in Nahrungsmitteln etc. wurde von *Laband* München[2]) gemacht

[1]) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. und Waasenkunde 1893, 44.

[2]) Inaug. Dissert., München 1899 (im Druck erschienen 1901)

und hat folgenden Titel: „Studien über die Bedeutung der Elektrolyse in der Forensen und Nahrungsmittelchemie.“ Auf Veranlassung von Herrn Professor *Dr. Medicus* versuchte ich nun die von *Laband* angegebenen Methoden eventuell zu vereinfachen und ferner denselben neue hinzuzufügen.

Ausser den von *Laband* schon behandelten Metallen wie Kupfer, Zink, Zinn, Quecksilber habe ich den Untersuchungen noch die Bestimmung von Blei hinzugefügt und ging mein Streben ferner dahin, die Bestimmungsmethoden möglichst einheitlich zu gestalten.

Zink.

Zink wurde in allen möglichen Nahrungsmitteln und Conserven schon gefunden, jedoch am häufigsten in getrocknetem Obst (amerikanischen Ringäpfeln vor allem), was von einzelnen Autoren durch das Trocknen auf Horden von verzinktem Drahtnetz erklärt wird, nach anderen aber, wie nach *R. Hefelmann,* auf der Tränkung der Aepfel (in diesem Falle bei den amerikanischen Ringäpfeln) mit einem bleichenden Zinksalz beruht. Derselbe Verfasser hat auch eine besondere Methode zur Bestimmung des Zinks daselbst angegeben. Von den vielen Veröffentlichungen, sowohl über das Vorkommen, als die Bestimmung, Löslichkeit und zulässige Gehaltsgrenze des Zinks in den verschiedenen Untersuchungsobjekten mögen hier kurz einzelne Namen aufgeführt werden:

P. Kulisch, Ztschr. f. angew. Chemie 1898, 44.

A. Halenke, Ztschr. f. Unters. v. Nahrgs. und Genussm. 1900, 246.

Lechartier und *Bellamy,* Journ. de Pharm et de Chem. 4. Sèr. T 25 pag. 506.

Zepetit, Archiv für Pharmacie 34, 602.

Taillard, Rèpert. de pharm. 31, 392.

A. Lam, Chem. Ztg. 1897, XXI. 76.

Hefelmann, Pharmazeut. Centralhalle 1894. 77.

Bollard, Journal Chem. 1897, 399.

Lehmann, Archiv f. Hygien. 1897, XXVIII.

M. Dementief, Journ. Soc. Phys. Chim. R. A. XXVII. 222.

K. B. Lehmann, Archiv f. Hygien. B. XXVIII S. 291.

Wagner, Pharmazeut. Centralhalle 1876, 107 und 117.

Harry Braarley, Chem. Nevs. 76, 210.

Filsinger, Chem. Zeitg. 1894, 1239.

Soltsien, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1897. III. 103.

Die verschiedenen Autoren lassen entweder die zinkhaltige Substanz mit verdünnten Säuren ausziehen oder veraschen dieselbe unter bestimmten Vorsichtsmassregeln. *P. Soltsien*[1]) bringt eine fein gewiegte Durchschnittsprobe der Apfelschnitten von mindestens 30 g in ein für diesen Zweck besonders konstruiertes Kugelplatinrohr, dessen abwärts gezogenes verjüngtes Ende durch den durchlochten Deckel einer tiefen Platinschale führt, in der sich Salpetersäure befindet. Die Aepfel werden in einem

[1]) Pharm. Zeitg. 1895, 228.

kräftigen Sauerstoffstrom verbrannt, wobei die Regulierung der Wärmequelle eine wichtige Rolle spielt. Die entweichende Kohlensäure und die etwa mit übergehenden empyreumatischen Dämpfe durchstreichen die Salpetersäure der Platinschale. Um Verflüchtigung von zu viel empyreumatischen Stoffen zu vermeiden, werden die erst entstehenden Verbrennungsgase in einer zweiten Kugel in einem Sauerstoffstrom von entgegengesetzter Richtung besonders verbrannt und die dann etwa noch unverbrannten Gase werden durch die Salpetersäure absorbiert. Letztere wird nach Beendigung des Versuchs ammoniakalisch gemacht, zur Trockne verdampft und geglüht. Sodann wird Schale und Rohr mit Salzsäure ausgespült und im sauren Auszuge das Zink bestimmt.

Nach *Heckmann* werden ähnlich dem Verfahren von *Hefelmann*[1]) 100 g Apfelschnitten mit Wasser mehrere Stunden zu einem Brei zerkocht und dann in üblicher Weise die organische Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Zink in Nahrungsmitteln hat *L. Jahnke*[2]) angegeben. 50 bis 100 g der fein zerschnittenen Substanz wurden drei Stunden bei 125° getrocknet, alsdann zerrieben, mit 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,31) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und schliesslich bei höchstens beginnender Rotglut in einer Platinschale verascht. Die Veraschung dauert

[1]) Chem. Zeitg. 1892, 216.
[2]) Pharm. Zeitg. 1896, 800.

circa 4 Stunden. Die Asche wird mit Salpetersäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit Natriumcarbonat neutralisiert, durch Natriumacetat und Essigsäure die Phosphate des Eisens und der Erdalkalien gefällt und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser das Zink abgeschieden.

Alle diese Vorschriften bedingen ein ziemlich umständliches Verfahren und können bei der Veraschung oder dem Ausziehen der Substanz mit Säure auch sehr leicht Verluste oder Differenzen auftreten.

Laband hat nun die von *Halenke* angegebene *Kjeldahl*'sche Methode zum Zerstören der organischen Substanz bei Gegenwart von Zink benutzt und die dabei erhaltene Flüssigkeit so weiter behandelt, dass er das Zink electrolytisch abscheiden und zur Wägung bringen konnte. Dabei hat er nach der bekannten Zink-Cyanid-Cyankaliummethode gearbeitet und ausserdem noch eine eigene Methode mittelst Dinatriumphosphat angegeben.

Nachdem *Laband*, wie bereits früher erwähnt, die Substanz (50 g) durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und 1 g reinem gelben Quecksilberoxyd zerstört hatte, liess er die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit bis auf einen circa 10 ccm betragenden Rückstand abdampfen und verdünnte mit Wasser wieder zu 250 ccm. In die auf 70° erwärmte Lösung wurde zur Fällung des Quecksilbers Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde mit Soda nahezu neutralisiert, die entstandene Trübung durch einen Tropfen Salzsäure

aufgehoben, essigsauer gemacht und von neuem Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fielen Zink und auch etwas Eisen aus. Diese wurden abfiltriert, mit warmer verdünnter Essigsäure ausgewaschen und der grau gefärbte Rückstand in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung, welche noch immer etwas Eisen enthielt, wurde zur Oxydation des Eisens mit etlichen Tropfen Salpetersäure versetzt, und in warme überschüssige Kalilauge eingetragen, wobei das Eisen als $Fe(OH)_3$ ausfiel. Nach Zusatz von Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) war die Flüssigkeit für die Elektrolyse geeignet.

Auf 0,09 g bis 0,14 g Zink bekam *Laband* nach dieser Methode Differenzen von: — 0,0004 bis — 0,0007 g.

Nach der Zinkcyanid-Cyankaliummethode folgende Differenzen:

auf 0,10 g bis 0,13 g Zink: — 0,0003 g; — 0,0004 g; + 0,0002 g

Da ich nach *Laband's* Natriumphosphatmethode auch gearbeitet und sehr gute Resultate bekommen habe, muss ich dieselbe hier anführen:

Versetzt man eine neutrale, bezw. schwach saure Zinksalzlösung mit Natriumphosphat, so bildet sich ein Niederschlag von Zinkphosphat, der zunächst colloidal ist, jedoch beim Stehen, rascher beim Erwärmen krystallinisch wird. Dieses tertiäre Phosphat ist in Kalilauge löslich und die alkalische Zinkphosphatlösung eignet sich sehr gut zur Elektrolyse. Wird eine Stromdichte von 0,2 bis 0,3 Ampère bei 3,0 bis 3,5 Volt Spannung für je 100 qcm

wirksamer Elektrodenfläche angewandt, so resultiert ein schön graublauer, festhaftender Niederschlag von krystallinischem Gefüge. Doch können auch Stromdichten von 1 Ampère bei 4,0 Volt Spannung benutzt werden. Man setzt von vornherein etwas überschüssige Kalilauge hinzu.

Differenz auf 0,12 Zink im Mittel, — 0,0004.

Zu meinen Bestimmungen verwendete ich eine circa 1 %ige Lösung von reinem schwefelsaurem Zink und pipettierte zu jeder einzelnen Elektrolyse 5 ccm der auf 15° Cels. gehaltenen Lösung ab. Die ersten Analysen, zu welchen das Zinksulfat für jede einzelne Bestimmung abgewogen wurde, zeigten stets ziemlich grosse Differenzen, jedenfalls hervorgerufen durch die schwankende Zusammensetzung der Krystalle, denen immer verwitterte und infolge dessen weniger Krystallwasser enthaltende beigemengt sind.

Die zuerst mit je 5 ccm reiner Zinklösung nach der Zinkcyanid-Cyankaliummethode[1]) ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

0,0120 g Zn; 0,0125 g Zn; 0,0122 g Zn; 0,0121 g Zn
im Mittel: = 0,0122 g Zn.

Bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère beträgt die Spannung bei Zimmertemperatur 5,7 Volt, sinkt aber während der Elektrolyse, da sich der Elektrolyt beim Stromdurchgange erwärmt; in 2 bis 2 1/2 Stunden ist die Ausscheidung beendet. Man kann aber auch die Ausfällung über Nacht mit ganz schwachen Strömen vornehmen. Der Niederschlag

[1]) Luckow, Zeitschr. f. anal. Chemie 19, 1.

wird bei 100 bis 110 Grad getrocknet und muss von hellgrau-blauer Farbe sein. Die Platinschale ist vor dem Gebrauche mit einer dünnen Schicht eines anderen Metalles z. B. Silber oder Kupfer zu überziehen, da bei der elektrolytischen Abscheidung des Zinks direkt auf den Platinelektroden beim Auflösen des Zinkniederschlags ein schwarzer pulveriger Beschlag zurückbleibt, der sehr schwer zu entfernen ist und nach *Vortmann* aus fein zerteiltem Platin bestehen soll[1]).

Meine Versuche gingen nun dahin, wie schon im Anfang dieser Arbeit erwähnt, den Quecksilberoxydzusatz zu vermeiden, ferner den Abdampfrückstand der erhaltenen Zerstörungsflüssigkeit, in welchem sich das Zink doch als Sulfat befindet, direkt zur Elektrolyse zu verwenden, ohne das hiebei störende Eisen vorher auszufällen, sodass das ganze Verfahren damit wesentlich vereinfacht wäre. Laut erhaltenen Analysen ist mir auch alles gelungen.

In Angriff genommen wurden bei den meisten ferneren Analysen 25 g (manches Mal jedoch auch 50 bis 100 g.) organische Substanz und zwar Mehl, Fleisch, Apfelschnitten, sehr fettreiche Körper, etc. In einem 3/4 Liter-Kolben wurden sie in zerkleinertem, eventuell noch getrocknetem Zustande mit 5 ccm der 1 %igen Zinklösung versetzt und erfolgte nun der Schwefelsäure-Zusatz in den von *Halenke* angegebenen einzelnen Zwischenräumen. Die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wurde in eine grössere Platinschale quantitativ übergespült und darin vorsichtig

[1]) Berichte XXIV, 2753.

zur Trockene verdampft. Hier möchte ich noch bemerken, dass es auch nichts schadet, für die quantitative Isolierung des Zinks, wenn die Zerstörungsflüssigkeit nicht ganz wasserhell geworden ist. In der Platinschale hinterbleibt eine kleine Menge Salzmasse, bestehend aus dem Zinksulfat, Spuren Eisen, eventl. Salzen aus der betreffenden zerstörten Substanz und Spuren Kieselsäure. Sollte sich der Rückstand nicht glatt in Wasser lösen, so werden einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt und diese Lösung mit Natronlauge bis zur Neutralisation eventl. schwachen Alkalinitität versetzt. Das Ganze wurde direkt in die zur Elektrolyse hergerichtete Platinschale filtriert, das Filter gut ausgewaschen und die nun circa 100 ccm betragende Flüssigkeitsmenge, um das anwesende Eisen bei der Elektrolyse unschädlich zu machen, nach den Angaben von *Vortmann* [1]) mit soviel Cyankaliumlösung versetzt, dass die Metalle im Ueberschusse sich eben wieder auflösten. Nun ist das Zink nach der Zinkcyanid-Cyankalium-Methode von *Luckow* [2]) *Beilstein* und *Jawein* [3]), *Millot* [4]) eigentlich zur Elektrolyse fertig. Das dabei aber störend wirkende Eisen wird durch Zusatz von Natronlauge in Natriumferrocyanid übergeführt, aus welcher Verbindung es bei Gegenwart von freiem Alkali durch den Strom nicht abgeschieden wird, und die ganze Flüssigkeitsmenge auf 150 ccm gebracht. Ein zu

[1]) Monatshefte f. Chemie XIV 536.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 1.
[3]) Berichte 12, 446.
[4]) Bull. de la Soc. chim. 1882, XXXVII, 339.

grosser Zusatz von Cyankalium verlangsamt die Ausscheidung. Die Elektrolyse vollzog sich mit der von *Vortmann* vorgeschlagenen Stromdichte von 0,3 bis 0,6 Ampère. Die Spannung betrug 5,8 bis 6 Volt und die Ausscheidung war in 2 bis 2 1/2 Stunden beendet. Während das Eisen also in Lösung bleibt, scheidet sich das Zink als festhaftender Niederschlag an der Platinschale ab, von ebenfalls hellgrau-blauer Farbe und wird bei 100° bis 110° getrocknet und gewogen. Zum Beweise, dass das Eisen dabei nicht störend wirkt, setzte ich allen Analysen von vornherein etwas Eisenlösung zu.

Substanz	Dauer der Zerstörung	Gef. Zink
25 g Brot	8 Stunden	0,0122 g
25 g Apfelschnitten	7 „	0,0120 g
50 g Brot und Apfelschnitten	15 „	0,0120 g
50 g Fleisch, Brot und Apfelschnitten	12 „	0,0121 g
25 g Fett und Brot	7 „	0,0119 g

Die eben angeführten Substanzen wurden also ohne jeglichen Sauerstoffüberträger nur durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört und wie geschildert, weiter verarbeitet.

Es mögen nun einige Zahlen folgen, die gefunden wurden nach dem *Halenke*'schen Verfahren und nachfolgender Elektrolyse nach der von *Laband* angegebenen Methode mittelst Natriumphosphat:

Substanz	Dauer der Zerstörung	Gef. Zink
50 g Brot und Apfelschnitten	5 Stunden	0,0121 g
25 g Fleisch	4 „	0,0118 g
25 g Brot	4 „	0,0120 g

Die Zahlen ergeben beim Vergleiche, dass die Resultate der einzelnen Methoden gleich gut sind, dass bei der Zerstörung nach den *Halenke*'schen Angaben die Dauer der Zerstörung ungefähr die Hälfte der Zeit in Anspruch nimmt, als nach den von mir gemachten Versuchen ohne Quecksilberoxyd, jedoch ist das Arbeiten nach meinen Angaben bis zur fertigen Elektrolyse für den Analytiker weit weniger umständlich und gewinnt derselbe doch an Arbeitszeit, da ja das Kochen der Substanz mit Schwefelsäure bis zur Zerstörung zwar länger dauert, aber ohne denselben in Anspruch zu nehmen, und einmal eingeleitet, für sich allein von statten geht, desgleichen die Arbeiten zur Fällung des Quecksilbers, ferner die Trennung des Zinks vom Eisen wegfallen.

Kupfer.

Bezüglich dieses Metalles herrschten nicht sowohl grosse Meinungsverschiedenheiten über die am besten zu verwendende qualitative oder quantitative Bestimmungsmethode, als insbesondere über den zulässigen, als nicht giftig zu erachtenden Grad der

Verunreinigung mit Kupfer in den verschiedensten Untersuchungsobjecten.

Auf der elften Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Regensburg im Jahre 1892 wurde nach langer Debatte folgender Beschluss gefasst: „Auf Grund der seitherigen Erfahrungen ist ein Gehalt von 25 mg Kupfer in einem Kilo Conserven als der Gesundheit nicht schädlich zu erachten."

Das Kupfer dürfte dem Nahrungsmittelchemiker wohl am häufigsten bei seinen Arbeiten begegnen. Man findet es in Gemüseconserven, eingemachten Früchten, Vegetabilien, im Wein den Austern etc., wohin es nicht nur durch absichtlichen Zusatz als Färbemittel (z. B. in Gemüseconserven oder Gurken), als auch durch längere Berührung dieser Objekte mit den bei der Bereitung verwendeten kupfernen Gefässen gelangen kann. Wie leicht auf diese Weise Kupfer in die Untersuchungsobjecte gelangt sein kann, beweist die Thatsache, dass dasselbe in Wasser, das aus kupfernen Retorten destilliert wurde, verschiedene Male nachgewiesen ist.

Vielfach werden Kupfersalze in allen möglichen Gemengen dazu benützt, um durch Bespritzen mit ihren Lösungen verschiedene Krankheiten bei Pflanzen zu vermeiden und kann Kupfer auf diese Weise entweder direkt in die Pflanze und dadurch in die daraus verfertigten Präparate kommen oder indirekt durch den Boden aufgenommen werden. *Vedroedi*[1]) hat durch viele Untersuchungen gefunden, dass der

[1]) Chemiker-Zeitung. 1896, 399.

Kupfergehalt unserer Vegetabilien in den verschiedenen Jahrgängen und auch sonst ganz bedeutend schwankt und hat dafür eine eigene Tabelle aufgestellt. Vor allem hat sich *K. B. Lehmann*[1]) sehr viel mit der Untersuchung von kupferhaltigen Nahrungsmitteln beschäftigt und viele Versuche angestellt über die zulässigen unschädlichen Kupfermengen. *W. F. Loewe*[2]) hat bis zu 40 mg Kupfer pro Stück in Austern gefunden. Bei toxikologischen Untersuchungen wird auch stets Kupfer in den Leichenteilen gefunden, hauptsächlich in der Leber, von welchem Organe es zurückgehalten und nur allmählig durch die Nieren abgeschieden wird. *J. Kossa*[3]) hat nicht nur in seinem eigenen, sondern auch im Harn einer anderen gesunden Person Arsen, Kupfer und Quecksilber gefunden und nachgewiesen. Die vielen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von organischer Substanz sind ähnlich denen bei Zink, indem entweder die kupferhaltige Substanz durch Säuren ausgezogen, oder das Metall in der mit den nötigen Vorsichtsmassregeln bereiteten Asche bestimmt, oder bei ganz geringen Mengen kolorimetrisch nachgewiesen wird. *Laband* hat nach folgender Methode die organische Substanz zerstört und dann das Kupfer elektrolytisch bestimmt.

100 g der zerkleinerten und von der umgebenden Flüssigkeit befreiten Conserven werden mit soviel

[1]) Arch. f. Hyg. 1895, 1. 18 72.
[2]) Analyst 1897, XXII, 86.
[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 689.

25 %iger Salpetersäure vermischt, dass ein dünner Brei entsteht. Diese Masse wird unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade eingetrocknet. Der Trocken-Rückstand wird mit einer Salpetersäure, die 6 Volumprozent Salpetersäure enthält, ausgekocht und solange mit Wasser auf einem Trichter ausgewaschen, bis die zurückbleibende Cellulose weiss erscheint. In die eventuell eingeengte Flüssigkeit wird sodann der Strom eingeleitet, durch den das Kupfer als blanker Niederschlag an der Kathode gefällt wird. Soll in der Flüssigkeit Kupfer nachgewiesen werden, so wird diese auf etwa 150 ccm eingeengt, mit der nötigen Menge Salpetersäure versetzt und elektrolysiert.

Auf ca. 0,06 g bis 0,08 g Kupfer bekam *Laband* folgende Differenzen:

— 0,0002 g
— 0,0001 g
+ 0,0006 g
— 0,0004 g.

Meine Versuche, die kupferhaltige Substanz, analog den Angaben bei Zink, ohne jeglichen Sauerstoffüberträger zu zerstören, gelangen auch hier sehr gut. Die wasserhelle Flüssigkeit, welche ebenfalls von vornherein mit 5 ccm einer ca. 1 %igen Lösung von reinem Kupfersulfat versetzt worden war, wurde quantitativ in eine Platinschale umgegossen, der Kolben mehrere Male nachgespült und die ganze Flüssigkeit vorsichtig eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde mit Wasser verdünnt und nun direkt in die zur Elektrolyse hergerichtete Schale filtriert, das Filter gut nachgewaschen. Die

ca. 100 ccm betragende Flüssigkeitsmenge wurde auf 150 ccm verdünnt und noch 2 bis 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Bei einer Stromdichte von 1 Ampère und 2,5 bis 3 Volt Spannung war alles Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur in 1 1/2 bis 2 Stunden als roter an der Elektrode festhaftender Niederschlag ausgefällt. Das Metall wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol im Luftbade bei 80 – 90° getrocknet und gewogen.

Substanz	Dauer der Zerstörung	Gef. Kupfer
25 g Apfelschnitten	9 Stunden	0,0120 g
25 g Brot u. Mehl	9 „	0,0120 g
50 g Fleisch	13 „	0,0115 g
25 g Apfelschnitten	7 „	0,0120 g

Die mit der verwendeten ca. 1%igen Kupfersulfatlösung angestellten Analysen ergaben folgende Werte. Je 5 ccm der Kupferlösung wurden bei genau 15° C. in die zur Elektrolyse bestimmte Schale abpipettiert und nach *C. Luckow*[1]) und *W. Gibbs*[2]) unter den auf voriger Seite angegebenen Bedingungen der Elektrolyse unterworfen.

Gef. Kupfer:

0,0125 g
0,0120 g
0,0120 g
0,0122 g
} im Mittel 0,0122 g Cu.

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 1865, 177.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 3; 334.

Zinn.

Das Zinn wird hauptsächlich bei der Untersuchung von Conserven gefunden und zwar in nicht unbeträchtlichen Mengen, wie die anfangs der Arbeit aufgeführte Tabelle beweist. Die betreffenden Nahrungs- oder Genussmittel sind gewöhnlich in Stanniol verpackt oder in verzinnte Weissblechbüchsen eingeschlossen und gelangt das Metall auf diese Weise sehr leicht in die Conserven etc.

In einer Arbeit von *H. A. Weber*[1]) über den Zinngehalt der Conserven in Weissblechbüchsen ist auch eine Methode zur Bestimmung des Metalls angegeben. 50 g des gut gemischten Inhalts jeder Büchse wurden getrocknet und in einer Porzellanschale verascht. Der mit Salzsäure behandelte und eingedampfte Rückstand wurde mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Filters wurde dieses sammt seinem Inhalte verascht und der Rückstand von neuem der ersten Behandlung unterworfen. Aus der Lösung wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, abfiltriert und als Zinnoxyd gewogen. Auf diese Weise wurde in Conserven der verschiedensten Art und Herkunft bis zu 444 mg Zinnoxyd im Kilo gefunden.

Kayser[2]) bestimmte bei Conserven die Mengen Zinn, welche von gewissen Lösungen aus verzinntem Weissblech aufgenommen wurden. Ueber das weitere Vorkommen und den Nachweis von Zinn sind von

[1]) Revue internat. des. falsif. 1892, 142.

[2]) Forschungsber. Lebensm., Hyg. f. Chemie 1896, I. 63.

folgenden Autoren noch Arbeiten erschienen, welche alle Aehnlichkeit mit den schon angeführten haben:

Ungar u. *Bodländer*, Zeitschrift f. Hyg. 1897. 2. Bd. 241.

Vogel, Bayr. Ind. u. Gewerbebl. 1875, 22.

Jolles, Chem. Ztg. 1888 No. 36, 597.

R. Kayser, XII. Vers. d. bayr. Vertreter d. ang. Chemie 1893, 16.

C. P. Worcester, Jahresber. d. Pharmacie 1895, 689.

H. Beckurts u. *P. Nehring*, Apoth.-Ztg. 1896, 584.

Laband hat Zinn auch elektrolytisch bestimmt und gibt bei der Electrolyse der Ammonsulfostannatlösung von *Engels* den Vorzug. Er zerstörte die betreffende Substanz nach den Halenke'schen Angaben mit Schwefelsäure und Quecksilberoxyd. Die zerstörte Substanz wurde auf 250 ccm aufgefüllt, auf 70^0 erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet; die dadurch abgeschiedenen Sulfide von Zinn und Quecksilber durch Ammonpolysulfid getrennt. Das gelöste Ammoniumsulfostannat wurde von dem ungelöst gebliebenen Schwefelquecksilber in eine Platinschale abfiltriert, mit Wasser auf 180 ccm gebracht und mit 1 Ampère bei 4 Volt Spannung elektrolysiert. Zeitdauer 3 Stunden. Derselbe hatte dabei folgende Differenzen:

auf 0,0554 g Zinn: — 0,0014 g
„ 0,0530 g „ + 0,0002 g
„ 0,1590 g „ + 0,0009 g
„ 0,1143 g „ — 0,0006 g.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Zinns durch Elektrolyse ist die Abscheidung aus der Ammonsulfostannatlösung sicher die be-

quemste, da man das Zinn bei Untersuchungen der geschilderten Art im Laufe der Analyse gewöhnlich als Sulfid bekommt und nun leicht von dem Quecksilber durch Ammonpolysulfid trennen kann.

Bei meinen zunächst vorgenommenen Uebungsanalysen mit einer reinen Zinnlösung machte ich jedoch die Erfahrung, dass die Abscheidung des Zinns aus einer Lösung von saurem oxalsaurem Ammonium (*Classen* und *v. Reiss*) [1]) bedeutend bessere Resultate gibt, als aus einer Ammoniumsulfosalzlösung, wie folgende Zahlen beweisen. Man vermeidet bei dieser Methode auch das Auftreten des unangenehmen Schwefelwasserstoffgeruchs. Zur Elektrolyse wurden stets je 5 ccm einer ca. 1 %igen Zinnchlorürlösung, genau bei 15° C. abpipettiert, verwendet.

a) Aus der Ammonsulfostannatlösung gefundene Menge Zinn.	b) Aus der Lösung von saurem oxalsaurem Ammonium gefundene Menge Zinn:
0,0360 g	0,0333 g
0,0339 g	0,0330 g
0,0336 g	0,0332 g
0,0350 g	0,0330 g
0,0353 g	0,0333 g.

Bei der Methode a) wurde laut Vorschrift mit einem Strome von 1 Ampère bei 3,5 bis 4 Volt Spannung, die auf 50° bis 60° erwärmte Flüssigkeit elektrolysiert. Zeitdauer 1 Stunde. Der Metallniederschlag war stahlgrau blank und festhaftend. Bei der Methode b) wurde ein Strom von 0,3 bis

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV S. 1622.

0,4 Ampère bei 2,8 bis 3,5 Volt Spannung durch die Lösung geschickt und war das Zinn nach 8 Stunden als silberglänzender, sehr festhaftender Beschlag abgeschieden.

In beiden Fällen wurde die Schale mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei 80^0—90^0 getrocknet und dann gewogen.

Beim Zerstören der betreffenden Untersuchungsobjekte durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte sich nun, dass bei Gegenwart von Zinn bis zur Erzielung einer wasserhellen Flüssigkeit eine ziemlich beträchtlichere Zeit notwendig ist. Das Gleiche beobachtete ich bei dem noch später zu behandelnden Blei. Auch etwas mehr Schwefelsäure als die fünffache Menge ist in beiden Fällen von günstigem Einfluss.

Analog dem Verfahren bei Kupfer und Zink, welches sehr gute Resultate lieferte, versuchte ich nun auch hier den erhaltenen Rückstand mit dem beigemengten Zinn nach dem Abdampfen der wasserhellen Zerstörungsflüssigkeit in Lösung zu bringen und nach der besten Methode, nämlich der aus saurer oxalsaurer Ammoniumlösung das Metall elektrolytisch abzuscheiden. Alle Versuche jedoch das Metall quantitativ aus dem Abdampfrückstand in Lösung zu bringen, scheiterten an dem Umstande, dass hier das Zinn jedenfalls in Form von Oxydul- und Oxydverbindung, vielleicht auch in Form von Zinnsäure vorhanden ist, von welchen sich jede Modifikation besonders verhält gegen die einzelnen angewandten Lösungsmittel, resp. die sich gegenseitig ausfällen. Zu dieser Annahme berechtigen

die Thatsachen, dass in allen Fällen von dem betreffenden Lösungsmittel etwas Zinn aufgenommen wurde, in dem abfiltrierten Rückstand aber durch Schmelzen mit Cyankali stets noch beträchtliche Mengen des Metalls zu bekommen waren. In vielen Fällen ging in das Lösungsmittel gerade die Hälfte der zugesetzten Zinnmenge über und die andere Hälfte konnte im Rückstande nachgewiesen werden.

Die nebenbei angestellten Versuche an einer reinen Zinnlösung, also bei Abwesenheit von organischer Substanz, mit denselben Lösungsmitteln, ergaben genau die zuerst zugefügten Mengen Zinn, laut zahlreicher Analysen.

Die Veränderungen des Zinns und dadurch bedingte Unmöglichkeit auf versuchte Art und Weise das Metall quantitativ elektrolytisch bestimmen zu können, werden jedenfalls bedingt durch den Einfluss der organischen Substanz bei dem langen Kochen mit der Schwefelsäure. Sehr wahrscheinlich stört bei der Elektrolyse in diesem Falle auch die stets noch anwesende Schwefelsäure, resp. deren Salze.

Nach diesen vielen vergeblichen Versuchen änderte ich die Methode dahin ab, dass ich die erhaltene Zerstörungsflüssigkeit nur bis circa 10 ccm abdampfte und mit Wasser wieder auf 250 ccm auffüllte; sodann aus der auf circa 70° erwärmten Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausfällte. Das abfiltrierte Zinnsulfid wurde in Ammoniumpolysulfid gelöst und die dabei erhaltene Ammoniumsulfostannatlösung unter den schon beschriebenen Bedingungen der Elektrolyse unterworfen.

Substanz	Dauer der Zerstörung	Gef. Zinn
25,0 g Apfelschnitten	13 Stunden	0,0335 g
25,0 „ Schinkenfett mit Brot gemengt	14 „	0,0306 „
25,0 g Apfelschnitten	9 „	0,0286 „
50,0 „ Mehl	21 „	0,0349 „

Blei.

Das Blei kommt in Nahrungsmittel z. B. Conserven gewöhnlich indirekt hinein, d. h. wenn zur Verpackung bleihaltiges Stanniol genommen wird. *W. Reus*[1]) teilt über deren Bleigehalt mit, dass bei den in den neueren Weissblechfalzdosen aufbewahrten Conserven stets, namentlich aber bei sauren Conserven, ein beträchtlicher Bleigehalt zu finden ist. Der Grund hiefür wurde in den bleihaltigen Kautschuckringen gefunden, indem die Asche der aus verschiedenen Fabriken stammenden Kautschuckringe 60—66% Bleioxyd (Mennige) enthielt. *H. W. Wiley*[2]) fand in einer Anzahl Conserven aus Bordeaux, die in Glasflaschen eingekocht aber mit einem bleihaltigen Verschluss versehen waren, pro Kilo Conserven 15,6, 35,2 und 46 mg Blei. *Vaudin*[3]) wiess Bleichromat (Chromgelb) im Backwerk nach und hat zu dessen Bestimmung ein eigenes Verfahren ausgearbeitet. Um eine Färbung des Kaffee mit Blei-

[1]) Med. chir. Rundschau 1892, 586

[2]) Report of the Secretarey of Agric 1893, Washington 1894, 192.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, N. 7.

chromat zu erkennen, wäscht *L. Scoccianti*[1]) denselben mit verdünnter Kalilauge, die das Bleichromat löst. Aus dem Filtrat wird nach dem Ansäuren mit Essigsäure das Bleichromat ausgefällt, das nach den bekannten Methoden weiter indentifiziert wird. Am leichtesten dürfte das Blei aber in Esswaaren gelangen durch Kochen und Aufbewahren in Geschirren und Töpfen mit bleihaltiger Glasur etc. und sind zur Vermeidung dieses Umstandes bestimmte und scharf überwachte Verordnungen in den letzten Jahren herausgegeben worden. Sehr oft findet man Blei auch im Wasser. *L. Hugonneng*[2]) fand bei toxikalogischen Untersuchungen dasselbe in den verschiedenen Organen verteilt. Dieselben wurden nach der Methode von *Pouchet* mit Kaliumbisulfat und rauchender Salpetersäure, Schwefelsäure und Kaliumnitrat behandelt; die hiedurch gewonnene Masse wurde mit Natronlauge neutralisiert, mit Wasser aufgenommen und in die Lösung wurde mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das gewonnene Schwefelblei wurde wiederholt mit Salpetersäure eingedampft, die Lösung des Nitrates schliesslich im Riche'schen Apparat der Elektrolyse unterworfen und das am positiven Pole ausgeschiedene Bleisuperoxyd gewogen und auf Blei umgerechnet.

Zu den folgenden Versuchen versetzte ich ebenso 25—50 g Substanz mit je 5 ccm einer circa 1%igen Bleinitratlösung und liess das Ganze wieder mit der entsprechenden Menge konzentrierter Schwefelsäure

[1]) Bollett. chim. farm. 1895; 706.
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 529.

kochen, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden war. Bei Gegenwart von grossen Mengen Blei ist selbstverständlich die Methode kaum anwendbar, da sich Blei nur in kleinen Mengen in heisser konzentrierter Schwefelsäure löst. Die wasserhelle Lösung wurde wieder vorsichtig eingedampft und der Rückstand mit circa 30 ccm einer 33 1/3 %igen Ammonacetatlösung, die etwas überschüssiges Ammoniak enthält, ausgezogen. In das mit Essigsäure angesäuerte, verdünnte und auf circa 60° erwärmte Filtrat wurde zur Fällung des Bleis Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach völligem Absitzen der schwarze Niederschlag aus Schwefelblei abfiltriert, gut ausgewaschen und in 20—30 ccm 20%iger Salpetersäure gelöst. Die Lösung filtrierte ich direkt in die zur Elektrolyse hergerichtete Platinschale, fügte noch 20 ccm Salpetersäure hinzu und elektrolysierte nach dem Verdünnen auf 150 ccm mit einer Stromstärke von 0,2 bis 0,6 Ampère bei 2,0 bis 2,4 Volt Spannung.

Die Abscheidung des Bleis, welches sich hiebei als Superoxyd an dem positiven Pole ansetzt, ist in 2—2 1/2 Stunden beendet. Der Bleisuperoxydniederschlag hat eine goldgelbe bis rötliche Farbe und ist stets wasserhaltig. Zur Erzielung einer konstanten Zusammensetzung des Niederschlages ist derselbe im Luftbade bei 180° bis 200° zu trocken. Mit 0,866 multipliciert ergibt die gewogene Menge Bleisuperoxyd die ihm entsprechende Menge metallischen Bleies.

Das eben beschriebene Verfahren von *Luckow*[1]) gestattet auch die gleichzeitige Trennung des Bleies

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XIX, S. 215.

vom Quecksilber, falls nach den *Halenke*'schen Angaben die Zerstörung der betreffenden Stoffe mit Quecksilberoxyd ausgeführt wurde.

Die Elektrolyse von je 5 ccm der reinen Bleinitratlösung ergab folgende Werte:

0,0320 g PbO_2 = 0,0277 g Pb
0,0325 g „ = 0,0281 g „
0,0327 g „ = 0,0283 g „
0,0323 g „ = 0,0279 g „

Zum Beweise, dass durch $33^1/_3$%ige Lösung von essigsaurem Ammonium alles Bleisulfat quantitativ gelöst werde, wurden je 5 ccm der Bleinitratlösung mit Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand mit der Ammoniumacetatlösung aufgenommen und nach dem Versetzen mit 30 ccm Salpetersäure und der entsprechenden Menge Wasser elektrolysiert ergab:

0,0322 g PbO_2 = 0,0278 g Pb
0,0326 g „ = 0,0282 g „
0,0323 g „ = 0,0279 g „

Zum Vergleiche folgen nun diejenigen Mengen Blei, welche gefunden wurden nach der Zerstörung der organischen Substanz auf die schon öfters geschilderte Art und nachdem der Rückstand zur Elektrolyse gebracht war:

Substanz	Dauer der Zerstörung	Gef. Bleisuperoxyd	Entspr. Menge Metallisches Blei
25,0 Apfelschnitten	10 Stunden	0,0312 g PbO_2	0,0270 g Pb
50,0 Brot	16 „	0,0306 „ „	0,0264 „ „
25,0 Fleisch	9 „	0,0313 „ „	0,0271 „ „
50,0 Apfelschnitten	18 „	0,0307 „ „	0,0265 „ „
25,0 Mehl	10 „	0,0310 „ „	0,0268 „ „

Quecksilber.

Das Quecksilber wird wohl selten als Verunreinigung in Nahrungsmitteln vorkommen; in den meisten Fällen wird es absichtlich denselben zu Vergiftungszwecken zugesetzt worden sein. Sein Nachweis gehört daher in das Gebiet der forensen Chemie. Sehr oft ist es in Spuren im Harn, oft auch von gesunden Menschen zu finden und gehen die vielen hiefür veröffentlichen Vorschriften fast alle dahin, das Quecksilber als Amalgam, indem man es auf Gold- oder Kupferplatten niederschlägt, zu bestimmen, [1—7]).

Nach *Laband* wird die auf Quecksilber zu prüfende Flüssigkeit mit 5 ccm Salzsäure angesäuert, mit gekörntem Gold versetzt und erwärmt; hierauf fügt man soviel unterphosphorige Säure hinzu, bis sich in der Flüssigkeit eine Trübung nicht mehr bemerkbar macht. Man erhält die Lösung 4 bis 5 Minuten unter Umrühren im Kochen, filtriert das Goldamalgam auf einen mit Asbest gefüllten Gooch'schen Tiegel und wäscht den Niederschlag zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluss mit Aether aus. Der bei 51° getrocknete Tiegel wird gewogen, dann geglüht und wieder zur Wägung gebracht. Aus dem Verlust ergibt sich das Gewicht des Quecksilbers.

---

[1]) Ludwig; Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 395; 20, 475.
[2]) Fürbringer; Berl. klin. Wochenschr. 16, 332.
[3]) Paschkis; Ztschr. f. analyt. Chem. XXII, 295.
[4]) Brasse; Compt. rendu de la soc. biol 1882 p. 274.
[5]) P. Jannasch; Chem. Centralbl. 1896, II. 3.
[6]) Vitali; Chem. Zeitg. 1895, 517.
[7]) Wyschemirski, Wratsch, D. Chem. Ztg. 1898, Rep.

Laband gibt noch folgende gefundene Werte an

+ 0,0006 g	
— 0,0006 g	
— 0,001 g	Differenzen auf 0,018 g
— 0,0008 g	bis 0,036 g Hg.
— 0,0002 g	
— 0,0004 g	

Der Nachweis kleiner Mengen Quecksilber bei Gegenwart von organischen Substanzen erfolgt nach *Ishewski* und *Radszwizki*[1]) am besten nach der von ihnen abgeänderten Schneider'schen Methode. Die Abänderung besteht darin, dass die organische Substanz nicht mit Chlor, sondern durch Kochen mit Schwefelsäure zerstört wird. Auf 1 g Substanz genügen 10 ccm; die Zerstörung geht leicht vor sich, wobei sich das Quecksilber nur in so geringen Mengen verflüchtigt, dass die daraus erwachsenden Fehler vernachlässigt werden können. Die erhaltene Flüssigkeit wird elektrolysiert und durch Erhitzen der Elektrode (Goldstift) wird das an ihr niedergeschlagene Quecksilber in ein Glasröhrchen getrieben und mit Jod als Quecksilberjodid sichtbar gemacht. Nachgewiesen wurden auf diese Weise noch 0,0025 g Quecksilber.

Bei meinen Versuchen machte ich jedoch die Erfahrung, dass man bei dem Kochen mit Schwefelsäure zum Zerstören der organischen Substanz sehr bedeutende Verluste an Quecksilber bekommt, wie die beigefügten Zahlen beweisen mögen.

Nachdem ich die betreffenden Substanzen analog den anderen Metallen mit je 5 ccm einer ca. 1 %igen

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1893, 255.

Quecksilberchloridlösung gemengt und durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört hatte, wurde die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wieder quantitativ in eine Platinschale umgespült und daselbst vorsichtig auf 3 bis 5 ccm abgedampft. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, die Lösung in die zur Elektrolyse bereit gehaltene Platinschale filtriert, das Filter gut nachgewaschen und auf 150 ccm aufgefüllt. Nach den Angaben von *Classen* und *Ludwig*[1]) wurde mit 0,6 bis 1 Ampère Stromstärke bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Die Spannung soll je nach der Säuremenge 3,5 bis 5 Volt betragen. Das Quecksilber ist in 2—2 1/2 Stunden abgeschieden und bleibt in den angewandten kleinen Mengen fest an der Schale hängen. Nach dem Auswaschen des Niederschlags nur mit Wasser, nicht mit Alkohol, wird derselbe im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Die Probe-Analysen mit je 5 ccm der reinen Quecksilberchloridlösung ergaben folgende Werte:

0,0324 g Hg
0,0332 „ „
0,0331 „ „ } im Mittel 0,0330 g Hg.
0,0333 „ „

Nach dem Zerstören der organischen Substanz:

Substanz	Dauer der Zerstörung	Gef. Hg
25,0 g Apfelschnitten	8 Stunden	0,0237 g Hg
25,0 g Brot	7 „	0,0248 g Hg
25,0 g Fleisch	7 „	0,0230 g Hg

[1]) Berichte 19, 324.

Dieses Minus dürfte auf Verflüchtigung von Quecksilber bei Zerstörung der organischen Substanz oder — wahrscheinlicher — auf die bekannte Bildung von Quecksilberamidoverbindungen zurückzuführen sein. In letzterem Falle wäre Quecksilber als Sulfid zu fällen.

Lebenslauf.

Ich, Christoph Leopold Mebold, Sohn des verstorbenen Apothekers Johann Mebold, und seiner Gattin Kunigunde geb. Gutknecht, wieder verehel. Schuch, bin am 11. August 1872 zu Lauf, Bezirksamt Hersbruck geboren und protestantischer Konfession. Meine Schulbildung genoss ich in der Volksschule zu Lauf, dem kgl. alten Gymnasium und dem kgl. Realgymnasium zu Nürnberg, welches ich mit dem Zeugnis für den Einjährig Freiwilligen Militärdienst verliess und sodann, 1. Oktober 1889 die pharmazeutische Laufbahn betrat. Nachdem ich mein erstes pharmazeutisches Examen in Ansbach bestanden hatte, und in mehreren Apotheken thätig gewesen war, liess ich mich im November 1895 an der Universität Würzburg immatrikulieren. Frühjahr 1897 bestand ich daselbst meine pharmazeutische Staatsprüfung. Von dieser Zeit ab widmete ich mich dem naturwissenschaftlichen Studium, welches ich vom Juli 1898 bis Weihnachten 1899 durch Annahme einer Assistentenstelle bei Herrn Dr. Schlossmann, Privatdozent für Physiologie und physiologische Chemie an der technischen Hochschule zu Dresden, unterbrach. Januar 1900 bezog ich von neuem die Universität Würzburg, um die vorgeschriebene 1 1/2 jährige Praktikantenzeit als Nahrungsmittelchemiker am hiesigen technologischen Institut zu erledigen. Frühjahr 1900 bestand ich daselbst das chemische Verbandsexamen und im Juli 1901 das Staatsexamen für Nahrungsmittelchemiker mit dem Prädikate „sehr gut".

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, bezw. Praktika der Herren Professoren Dr. Hantzsch, Dr. Kraus, Dr. Lehmann, Dr. Medicus, Geheimrat Dr. von Röntgen, Geheimrat Dr. von Sachs, Dr. Tafel, Dr. Wien, Dr. Wislicenus, sowie der Herren Dozenten Dr. Hauptfleisch, Dr. Ley und Dr. Reitzenstein.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.